

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166913

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

G01K 7/02

G01N 27/009

(21)Application number : 10-224878

(71)Applicant : RIKEN CORP

(22)Date of filing : 07.08.1998

(72)Inventor : HASEI SEIJI  
KUNIMOTO AKIRA

(30)Priority

Priority number : 09286234 Priority date : 03.10.1997 Priority country : JP

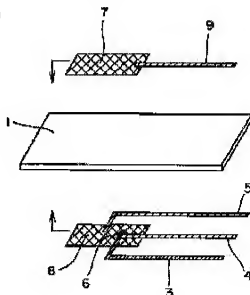
(54) GAS SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control temperature with high accuracy by constituting a thermocouple with a negative lead including platinum or an alloy of platinum and rhodium by specific wt. % and a positive lead including an allow of platinum and rhodium with rhodium of specific wt. %, from conductors extended to a gas detecting electrode and a reference electrode as a gas detecting electrode and a reference electrode.

SOLUTION: In a thermocouple, a negative lead 4 is formed of platinum or an alloy of platinum and rhodium, and the amount of rhodium is 0-7 wt. % in Rh(Pt+Rh). A positive lead 3 is formed of an alloy of platinum and rhodium, and the amount of rhodium is 9-30 wt. % in Rh/(Pt+Rh). The negative lead 4, the positive lead 3, a

detecting electrode 7, a counter electrode 8, and conductors 5 and 9 are applied and formed on a green sheet 1 by screen-printing. The detecting electrode 7 is formed by applying a composite oxide paste of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , and the counter electrode 8 is formed by applying Pt paste. The green sheet 1 formed of the detecting electrode 7, the counter electrode 8, the



conductors 5 and 9, the negative lead 4, and the positive lead 3 is burned at high temperature for a predetermined period of time.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166913

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

G 0 1 N 27/416

G 0 1 K 7/02

G 0 1 N 27/409

F I

G 0 1 N 27/46

G 0 1 K 7/02

G 0 1 N 27/46

27/58

3 3 1

L

3 7 1 G

B

審査請求 未請求 前項の数の22 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-224878

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-286234

(32) 優先日 平9 (1997) 10月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72) 発明者 長谷井 政治

埼玉県熊谷市末広4-14-1 株式会社リ

ケン熊谷事業所内

(72) 発明者 国元 晃

埼玉県熊谷市末広4-14-1 株式会社リ

ケン熊谷事業所内

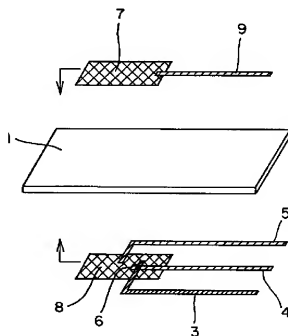
(74) 代理人 弁理士 桑原 英明

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 ガス検知電極の温度を精度良く制御できるガスセンサを提供する。

【解決手段】 固体電解質基体(1)に設けた検知極(7)と対極(8)の何れか一方の極に熱電対の正脚(3)又は負脚(4)の少なくとも一つの脚を接続させ、正脚(3)又は負脚(4)の一方を電極の信号を取り出す導体部として使用可能とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質に形成されたガス検知極と対極としての参照極とからなり両電極間の電位差によりガス濃度を検出するガスセンサにおいて、負脚は白金あるいは白金とロジウムの合金であってロジウム量が $Rh/(Pt+Rh)$ で0～7wt%であり、正脚は白金とロジウムの合金であってロジウム量が $Rh/(Pt+Rh)$ で9～30wt%とする熱電対をガス検知極と参照極と、それら電極に延在する導体とからなるガス検知部に直接配置して、当該熱電対により検知された温度によりガス検知部の温度を制御することを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】 ガス検知部を構成する電極からの出力信号を取り出す導体部が熱電対の負脚と共用されたことを特徴とする請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項3】 ガス検知部を構成する電極及びその出力信号を取り出す導体部が熱電対の負脚として同材料で構成され、正脚が当該電極の一部に接して熱起電力を生ずる接点としたことを特徴とする請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項4】 ガス検知部を構成する電極からの出力信号を取り出す導体部が熱電対の正脚と共用されたことを特徴とする請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項5】 ガス検知部を構成する電極及びその出力信号を取り出す導体部が熱電対の正脚と同材料で構成され、負脚が当該電極の一部に接して熱起電力を生ずる接点としたことを特徴とする請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項6】 固体電解質基体形成された検知極と対極、一方の電極から延在する第1の導体部、他方の電極にその脚の少なくとも一つの脚が電気的に接続される対の脚を有する熱電対を有し、熱電対の対の脚の一方が他方の電極のための第2の導体部を兼ね、検知極が $NiCr_2O_4$ 又は $Pt$ と $Rh$ の合金からなり、対極が $Pt$ からなるガスセンサ。

【請求項7】 熱電対の負脚が第2の導体部を兼ねる請求項6記載のガスセンサ。

【請求項8】 熱電対の正脚と負脚が対極に接続されている請求項6記載のガスセンサ。

【請求項9】 別の基体に支持されたヒータを、該基体を介して一方の電極に対向させる請求項6記載のガスセンサ。

【請求項10】 固体電解質基体の一方の面に支持された検知電極及び該検知電極に電気的に接続された第1の導体部と、前記基体の他方の面に支持された対極及び該対極に電気的に接続された第2の導体部と、その測温部接点を対極に形成する熱電対を有するガスセンサ。

【請求項11】 熱電対の正脚又は負脚の、少なくとも一方の脚が対極に接続され、対極が電気ヒータに対向し、熱電対により検知された温度信号によりガス検知部の温度制御をする請求項10記載のガスセンサ。

【請求項12】 固体電解質に形成されたガス検知極とその参照電極とからなり、両電極間の電位差によりガス濃度を検出するガスセンサにおいて、正脚は $Pt$ 、あるいは $Pt$ と他の貴金属元素との合金であり、負脚は $Pd$ と $Au$ との合金からなり、 $Au$ の含量が $Au/(Pd+Au)$ で40～75wt%とする印刷熱電対をガス検知極と参照極とそれらに延在する導体とからなるガス検知部に直接配置して、当該熱電対により検知された温度によりガス検知部の温度を制御することを特徴とするガスセンサ。

【請求項13】 ガス検知部を構成する電極からの出力信号を取り出す導体部が前記熱電対の正脚と共用されたことを特徴とする請求項12に記載のガスセンサ。

【請求項14】 ガス検知部を構成する電極およびその出力信号を取り出す導体部が前記熱電対の正脚と同材料で構成され、負脚が当該電極の一部に接して温度制御用熱起電力を生ずる接点としたことを特徴とする請求項12に記載のガスセンサ。

【請求項15】 固体電解質基体形成された検知極と参照電極の内、一方の電極から延在する第一の導体と、他方の電極に接続される第二の導体を前記熱電対の対となる正脚または負脚として共用されたことを特徴とする請求項12に記載のガスセンサ。

【請求項16】 当該熱電対の正脚と負脚が前記対極に接続されていることを特徴とする請求項15に記載のガスセンサ。

【請求項17】 当該熱電対の少なくとも $Pd-Au$ 合金からなる負脚が、前記絶縁性基体あるいは固体電解質基体に埋設されていることを特徴とする請求項12乃至16の何れかに記載のガスセンサ。

【請求項18】 当該熱電対の正脚あるいは負脚中にガラスフリット材、アルミナ、あるいはジルコニアを添加したことを特徴とする請求項1および請求項12に記載の厚膜熱電対。

【請求項19】 酸素イオン伝導体であるジルコニア固体電解質体に一室あるいは二室以上の測定ガス雰囲気に通ずる内部空所を設け、少なくとも該内部空所の1室に大気酸素を供給できる電気化学的な酸素ポンプと大気酸素を該酸素ポンプ極に供給するための測定ガス雰囲気から遮断されたダクトと、測定ガス中の $NO_x$ を $NO$ に電気化学的に変換するための変換電極と、前記内部空所に設けられた $NO_x$ と酸素とに活性を有する検知極と、前記内部空所内あるいは大気に連通する大気ダクト内に形成された参照極とからなる $NO_x$ 検知部と、該ジルコニア固体電解質基体とが一体に形成された構成であって、当該内部空所の酸素濃度が0.01～20%の範囲で制御し該検知極と参照極との電位差を検知する混成電位型ガスセンサにおいて、当該 $NO_x$ 検知部に前記熱電対を形成したことを特徴とする $NO_x$ ガスセンサ。

【請求項20】 酸素イオン伝導体であるジルコニア固

体電解質体に二室以上の内部空所を設け、少なくとも該内部空所の1室に大気酸素を供給できる電気化学的な酸素ポンプと大気酸素を該酸素ポンプ極に供給するための測定ガス雰囲気から遮断されたダクトと、酸素供給される前記内部空所とガス拡散抵抗を有する連通口により接続される第2の内部空所に測定ガス中のNOxをNOに電気化学的に変換するための変換電極と、当該内部空所に設けられたNOxと酸素とに活性を有する検知極と、前記内部空所内あるいは大気に連通する大気ダクト内に形成された参照極とからなるNOx検知部と、該ジルコニア固体電解質基体とが一体に形成された構成であって、当該第一の内部空所の酸素濃度を少なくとも0.1%以上となるように制御し該検知極と参照極との電位差を検知する混成電位型ガスセンサにおいて、当該NOx検知部に前記熱電対を形成したことを特徴とするNOxガスセンサ。

【請求項21】 Pt、あるいはPtと他の貴金属元素との合金からなる正脚と、PdとAuとの合金からなりAuの含量が $Au/(Pd+Au)$ で40〜75wt%である負脚とで構成される印刷熱電対が検知極基板上または固体電解質基板上に形成され、あるいは前記基板中に埋設されていることを特徴とするヒータ—基板。

【請求項22】 絶縁基板または固体電解質基板に設けられた1対以上の電極を用いて、当該電極間のインピーダンス変化、電流変化、起電力変化を検出することによる電気化学センサ、あるいは該電極間に電圧印加を行い電気化学的な電池、電気化学的なポンピングデバイス、もしくは電気化学的にガス変換を行うデバイスに請求項1あるいは請求項12に記載の組成を有する印刷型厚膜熱電対を併設して該電気化学デバイスの温度検知あるいは温度制御を行うことを特徴とする電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電対を用いて温度制御するガスセンサに関し、特に詳述すれば、自動車の排ガス中に直接吸着し、ガス濃度検知部の温度を直接的に制御可能な車載用酸素センサやNOxセンサに関するものである。さらに、本発明は、熱電対を用いて温度制御を行う電気化学デバイスに関し、特に自動車の排ガス中に直接吸着し、ガス濃度検知部の温度を直接的に制御可能な車載用酸素センサやNOxセンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガスセンサの温度検出方法として、セラミックサーミスター、Pt系熱電対素線あるいはPt測温抵抗体（ヒータ—自体の抵抗を用いることも含む）の埋め込み方式が報告されている。特開昭54-13741号公報は、測温抵抗体を埋め込んだ方式の一例である。

【0003】しかしながら、これらの測温体では次のような問題がある。すなわちセラミックサーミスターで

は、その温度特性が対数リニアでしかなく温度精度が非常に悪いという本質的な問題を持っている。Pt線等の熱電対を埋め込む方式ではハンドリングが非常に難しく生産性が悪い。測温抵抗体を埋め込む方式では、温度測定点が測温体全域に渡ってしまう（測定域ではない導体部も温度として含まれる）ため実際の温度制御精度が悪い。また、セラミックサーミスターも同様であるが、測温抵抗体の抵抗自体が経時劣化してしまう本質的な問題を持っている。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】ガスセンサ、特に使用環境が過酷な車載用ガスセンサ等において長期に渡って温度測定精度及び信頼性を確保できる温度制御可能であることは勿論のこと、最も温度に対して敏感なセンサ部、就中ガス検知部の温度を精度良く制御し得る温度制御手段を提供することを解決すべき課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記のような課題に鑑み、以下のような手段で課題を解決した。すなわち熱電対をガス検知部に直接配置して、当該熱電対により検出された温度によりガス検知部の温度を制御するものである。セラミックグリーンシート上にヒータ—及びガス検知電極を形成し一体構成してガスセンサとする場合にはその焼成温度が非常に高い。また、安定化ジルコニア等の酸化物系固体電解質基体を用いたガスセンサの場合には、その焼成雰囲気ガス中に酸素を少なからず含んでいることは必須であり、耐酸化を考慮する熱電対は、JISC1602規格で定められた白金系材料で構成されるB、RあるいはS熱電対等とすることが有用である。後述するが、ガス検知部を構成する電極に白金とロジウムの合金、又は白金あるいはNiCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物からなる電極を用いる。

【0006】加熱型のガスセンサでは、固体電解質に形成されたガス検知極とその参照電極とからなり両電極間の電位差によりガス濃度を検出するガスセンサ、すなわち混成電位型ガスセンサ及び濃淡起電力型ガスセンサにおいて、正脚がPt、あるいはPtと他の貴金属元素との合金であり、負脚はPdとAuとの合金からなりAuの含量が $Au/(Pd+Au)$ で40〜75wt%である印刷型厚膜熱電対をガス検知極と参照極とそれらに延在する導体とからなるガス検知部に直接配置して、該熱電対により検知された温度によりガス検知部の温度を制御する方式が非常に効果的である。さらに前述のガス検知部を構成する電極からの出力信号を取り出す導体部が前記熱電対の正脚と共用することでセンサのリード取り出し本数を減らすことができる。

【0007】加えて、本発明によれば、Pt、あるいはPtと他の貴金属元素との合金を正脚とし、PdとAuとの合金からなりAuの含量が $Au/(Pd+Au)$ で40〜75wt%である負脚とで構成される印刷型厚膜熱

電対が絶縁基板中または固体電解質基板中に埋め込み形成されていることを特徴とするヒーター基板がまず提供される。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、ガス検知部を形成する基体上で、ガス電極に近接する部位あるいは当該電極上の温度を熱電対により測定し、ガスセンサの駆動温度を直接的に制御するものである。以下に、熱電対の配置について詳述する。

【0009】図1には熱電対をガス検知部に直接配置する方式を示す。熱電対材料としては、正脚3に白金とロジウムの合金、負脚4に白金あるいは白金とロジウムの合金を用いる。白金とロジウムの比率はガス検知部を構成する電極材料及びその組成と同様とすれば、より温度分解能は良くなる。すなわち、電極2が白金で構成される場合には負脚を白金とすることが有用である。また電極2が白金とロジウムの合金で構成される場合には負脚4あるいは正脚3のうち一方の脚を電極組成と同じ組成比率とすることが有用である。電極材料が酸化物や複合酸化物などの熱電対の白金とロジウムを含まない場合には、白金とロジウムの比率に特に規制はなく、実用的な熱起電力を発生し得る組成域を用いることができる。

【0010】熱電対3、4の形成方法には特に規制はない。ガスセンサを構成するジルコニア固体電解質基体1となるグリーンシート上にスクリーン印刷法により容易に形成することができる。正脚3となる白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷し、測温部6で接点を持つように負脚4となる白金あるいは白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷して熱電対とする。用いるペーストが白金とロジウムの混合物であってもグリーンシート自体を1300℃以上で焼成・焼結させる過程で、白金とロジウムの混合物は完全に合金化し、良好な測温接点を得られる。なお測温部6は、電極内外のいずれの位置に配置しても差し支えない。電極2からの出力信号を取り出す白金からなる導体部5を基体1に熱電対と同手法により支持させる。

【0011】図2にはガス検知部を構成する電極2からの出力信号を取り出す導体部と熱電対の負脚4とを共用する方式を示す。導体部として白金あるいは白金とロジウムの合金を用いる場合には、当該導体部を熱電対の負脚4と共用することができる。同一基体1面に配置される印刷配線（導体部と熱電対）が少ないことで、センササイズを小さくすることができ、具備されるヒーターの熱効率を向上させることができる。熱電対3、4の形成方法には特に規制はないが、ガスセンサを構成する基体1となるグリーンシート上にスクリーン印刷法により容易に形成することができる。負脚4（導体部を兼ねる）となる白金あるいは白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷し、電極2外の測温部6で接点を持つように正脚3となる白金とロジウムの合金を含むペーストを

印刷して熱電対とする。用いるペーストが白金とロジウムの混合物であってもグリーンシート自体を1300℃以上で焼成・焼結させる過程で、白金とロジウムの混合物は完全に合金化し、良好な測温接点を得られる。

【0012】図3にはガス検知部を構成する電極2及びその出力信号を取り出す導体部が熱電対の負脚4あるいは正脚3と同一の材料で構成され、正脚3あるいは負脚4が当該電極2の一部に接して測温部となる方式を示す。

（1）電極2及びその導体部として同一の白金あるいは白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷して負脚4とし、当該電極2の一部で測温部接点6を持つように正脚3となる白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷して熱電対とする。（2）電極2及びその導体部として同一の白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷して正脚3とし、当該電極2の一部で測温部接点6を持つように負脚4となる白金あるいは白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷して熱電対とする。すなわち

（1）、（2）のいずれにおいても、電極2はガス感度を検出するとともに熱電対の負脚4あるいは正脚3として作用する。このことにより、ガス感度に寄与する電極2自体の温度を制御することが可能となり、ガス感度特性に対する温度の影響がより小さくでき、測定ガス濃度の分解能を向上することができる。用いるペーストが白金とロジウムの混合物であってもグリーンシート自体を1300℃以上で焼成・焼結させる過程で、白金とロジウムの混合物は完全に合金化し、良好な測温接点を得られる。また、電極2はガス電極として多孔質膜であることが好ましく、白金あるいは白金とロジウムを主組成としアルミナやジルコニアなどの焼結防止材を添加した電極材料であることがより好ましい。このようなアルミナやジルコニアを添加した電極材料であっても、熱電対の熱起電力に影響を及ぼすことなく、またガス濃度出力にも影響はない。尚、本発明の熱電対を検知部に直接形成する方式は、検知部と参照極（対極）との間に発生する電位差をガス検知信号とする全てのセンサに適用される。即ち、混成電極型及び濃淡起電型等のガスセンサにも適用できる。

【0013】図4にはガス検知部を構成する電極2からの出力信号を取り出す導体部と熱電対の正脚3とを共用する方式を示す。正脚3（導体部を兼ねる）となる白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷し、電極2外の測温部6で接点を持つように負脚4となる白金あるいは白金とロジウムの合金を含むペーストを印刷して熱電対とする。用いるペーストが白金とロジウムの混合物であっても基体1のためのグリーンシート自体を1300℃以上で焼成・焼結させる過程で、白金とロジウムの混合物は完全に合金化し、良好な測温接点を得られる。以下に実施例を示して本発明の一例を詳細に説明する。

#### 【0014】

【実施例】（実施例1）図5に示す熱電対配置からなる

固体電解質を用いた電位検出型の窒素酸化物センサを以下の材料と手順で作製した。 $0.2 \times 6 \times 80 \text{ mm}$ に成形・加工した6mol%イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシート1上に、検知電極7、対極8、導体部9及び4、熱電対3及び4をそれぞれスクリーン印刷により塗布・形成した。検知電極7及び対極8のための導体部9及び5ならびに熱電対の負脚4は、Ptペーストを用いて形成した。熱電対の正脚3は、Pt-13wt%Rh合金ペーストを用いて形成した。検知電極7は、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の複合酸化物ペーストを塗布して形成した。なお、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 複合酸化物ペーストは、固相法により作製された $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 粉末をボールミルにより粉碎し乾燥させた後、エチルセルロースと溶剤を配合して得た。対極8は、Ptペーストを塗布して形成した。なお熱電対は、(1)測温部6が検知電極7内にある場合、(2)測温部6が対極8内にある場合、の2種に\*

※いて作製した。以上のように各電極、導体部ならびに熱電対が形成されたグリーンシートを $1400^\circ\text{C}$ において3時間焼成することにより、窒素酸化物センサを作製した。

【0015】作製されたセンサは電気炉中で加熱し、熱電対の温度特性を評価するとともに、電気炉温度を $600^\circ\text{C}$ に保持し、組成が既知の模擬ガス中に置いてガス感度を調べた。また熱電対を配置していない窒素酸化物センサについてもガス感度を調べ比較評価した。電気炉温度に対して熱電対の熱起電力より求めたセンサ温度は、よい一致を示した。また、表1に検知電極内あるいは対極内に熱電対の測温部を形成してもガス感度特性に影響しないことを示した。

【0016】

【表1】

	電気炉設定 温度 ( $^\circ\text{C}$ )	熱電対による 測定温度 ( $^\circ\text{C}$ )	ガス感度特性	
			200ppm $\text{NO}_x$	200ppmNO
本発明品	230	229	—	—
	319	319	—	—
	410	412	—	—
	511	509	—	—
	608	608	—	—
	708	710	—	—
	601	600	51.2	-21.4
比較例	601	—	51.4	-21.5

【0017】(実施例2)図6に示す熱電対配置からなる固体電解質を用いた電位検出型の窒素酸化物センサを以下の材料と手順で作製した。 $0.2 \times 6 \times 80 \text{ mm}$ に成形・加工した6mol%イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシート1上に、検知電極7、対極8、導体部9、熱電対3及び4をそれぞれスクリーン印刷により塗布・形成した。検知電極7及び対極8のための導体部9及び4は、Ptペーストを用いて形成した。熱電対の負脚4は対極8の導体部と共用した。熱電対の正脚3は、Pt-13wt%Rh合金ペーストを用いて形成した。検知電極7は、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の複合酸化物ペーストを塗布して形成した。なお、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 複合酸化物ペーストは、固相法により作製された $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 粉末をボールミルにより粉碎し乾燥させた後、エチルセルロースと溶剤を配合して得た。対極8は、Ptペーストを塗

布して形成した。以上のように各電極、導体部ならびに熱電対が形成されたグリーンシートを $1400^\circ\text{C}$ において3時間焼成することにより、窒素酸化物センサを作製した。

【0018】作製されたセンサは電気炉中で加熱し、熱電対の温度特性を評価するとともに、電気炉温度を $600^\circ\text{C}$ に保持し、組成が既知の模擬ガス中に置いてガス感度を調べた。また熱電対の正脚を配置していない窒素酸化物センサについてもガス感度を調べ比較評価した。電気炉温度に対して熱電対の熱起電力より求めたセンサ温度は、よい一致を示した。また、表2に熱電対の負脚と対極の導体部を共用してもガス感度特性に影響しないことを示した。

【0019】

【表2】

	電気炉設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppmNO <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	230	228	—	—
	319	318	—	—
	410	412	—	—
	511	510	—	—
	608	609	—	—
	708	710	—	—
	801	801	51.3	-21.3
比較例	801	—	51.4	-21.5

【0020】（実施例3）図7に示す熱電対配置からなる固体電解質基体1を用いた電位検出型の窒素酸化物センサを以下の材料と手順で作製した。 $0.2 \times 6 \times 80$ mmに成形・加工した6mol%イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシート1上に、検知電極7、対極8、導体部9、熱電対3及び4をそれぞれスクリーン印刷により塗布・形成した。対極8、導体部9及び熱電対の負脚4（対極の導体部を兼ねる）は、Ptペーストを用いて形成した。熱電対の正脚3はPt-13wt%Rh合金ペーストを用いて、対極8の一部と測温部接点6を持つように形成した。検知電極7は、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の複合酸化物ペーストを塗布して形成した。なお、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>複合酸化物ペーストは、同相法により作製されたNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末をボールミルにより粉砕し乾燥させた後、エチルセルロースと溶剤を配合して得た。以上の上\*

＊うに各電極、導体部ならびに熱電対が形成されたグリーンシートを1400℃において3時間焼成することにより、窒素酸化物センサを作製した。

【0021】作製されたセンサは電気炉中で加熱し、熱電対の温度特性を評価するとともに、電気炉温度を600℃に保持し、組成が既知の模擬ガス中に置いてガス感度を調べた。また熱電対の正脚を配置していない窒素酸化物センサについてもガス感度を調べ比較評価した。電気炉温度に対して熱電対の熱起電力より求めたセンサ温度は、よい一致を示した。また、表3に熱電対の負脚を対極（及び対極の導体部）としてもガス感度特性に影響しないことを示した。

【0022】

【表3】

	電気炉設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppmNO <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	230	230	—	—
	319	320	—	—
	410	411	—	—
	511	511	—	—
	608	609	—	—
	708	709	—	—
	801	800	51.2	-21.3
比較例	801	—	51.4	-21.5

【0023】（実施例4）図8に示す熱電対配置からなる固体電解質を用いた電位検出型の窒素酸化物センサを以下の材料と手順で作製した。 $0.2 \times 6 \times 80$ mmに成形・加工した6mol%イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシート1上に、検知電極7、対極8、導体部9、熱電対3及び4をそれぞれスクリーン印刷により塗布・形成した。対極8及びその導体部9は、Ptペーストを用いて形成した。検知電極7及び熱電対の負脚4（検知電極の導体部を兼ねる）は、Pt-6wt%Rh合金ペーストを塗布して形成した。熱電対の正脚3はPt-13wt%Rh合金ペーストを用いて、検知電極7の一部と測温部接点6を持つように形成した。以上のように各電極、導体部ならびに熱電対が形成されたグリーン

シートを1400℃において3時間焼成することにより、窒素酸化物センサを作製した。

【0024】作製されたセンサは電気炉中で加熱し、熱電対の温度特性を評価するとともに、電気炉温度を600℃に保持し、組成が既知の模擬ガス中に置いてガス感度を調べた。また熱電対の正脚を配置していない窒素酸化物センサについてもガス感度を調べ比較評価した。電気炉温度に対して熱電対の熱起電力より求めたセンサ温度は、よい一致を示した。また、表4に熱電対の負脚を検知電極（及びその導体部）としてもガス感度特性に影響しないことを示した。

【0025】

【表4】



	電気炉設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppm $\text{NO}_x$	200ppm $\text{NO}$
本発明品	230	230	—	—
	319	319	—	—
	410	411	—	—
	511	512	—	—
	608	608	—	—
	708	709	—	—
	801	801	71.5	-26.4
比較例	801	—	71.6	-26.4

【0026】(実施例5) 図9に示す熱電対配置からなる固体電解質を用いた電位検出型の窒素酸化物センサを以下の材料と手順で作製した。 $1.0 \times 6 \times 80 \text{ mm}$ に成形・加工した6mol%イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシート1上に、検知電極7、対極8、導体部9、熱電対3及び4をそれぞれスクリーン印刷により塗布・形成した。対極8及びその導体部9は、Ptペーストを用いて形成した。検知電極7は、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の複合酸化物ペーストを塗布して形成した。なお、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 複合酸化物ペーストは、固相法により作製された $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 粉末をボールミルにより粉砕し乾燥させた後、エチルセルロースと溶剤を配合して得た。熱電対の正脚3は検知電極7の導体部と共用し、Pt-13wt%Rh合金ペーストを用いて形成した。熱電対の負脚4は、Ptペーストを用いて形成した。以上のように各電\*

\* 極、導体部ならびに熱電対が形成されたグリーンシートを1400°Cにおいて3時間焼成することにより、窒素酸化物センサを作製した。

【0027】作製されたセンサは電気炉中で加熱し、熱電対の温度特性を評価するとともに、電気炉温度を600°Cに保持し、組成が既知の模擬ガス中に置いてガス感度を調べた。また熱電対の負脚を配置していない窒素酸化物センサについてもガス感度を調べ比較評価した。電気炉温度に対して熱電対の熱起電力より求めたセンサ温度は、よい一致を示した。また、表5に熱電対の負脚と対極の導体部を共用してもガス感度特性に影響しないことを示した。

【0028】

【表5】

	電気炉設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppm $\text{NO}_x$	200ppm $\text{NO}$
本発明品	230	230	—	—
	319	320	—	—
	410	411	—	—
	511	511	—	—
	608	609	—	—
	708	709	—	—
	801	800	51.1	-21.1
比較例	801	—	51.4	-21.5

【0029】(実施例6) 図10に示す熱電対配置からなる固体電解質を用いた電位検出型の窒素酸化物ガス検知部とヒーターを一体化したセンサを以下の材料と手順で作製した。 $1.0 \times 6 \times 80 \text{ mm}$ に成形・加工した6mol%イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシート1上に、検知電極7、対極8、導体部9、熱電対3及び4をそれぞれスクリーン印刷により塗布・形成した。対極8、導体部9及び熱電対の負脚4(対極の導体部を兼ねる)は、Ptペーストを用いて形成した。熱電対の正脚3はPt-13wt%Rh合金ペーストを用いて、対極8の一部に測温部接点6を持つように形成した。検知電極7は、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の複合酸化物ペーストを塗布して形成した。なお、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 複合酸化物ペーストは、固相法により作製された $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 粉末をボールミルにより粉砕し乾燥させた後、エチルセルロー

スと溶剤を配合して得た。

【0030】固体電解質基体1と対向させ、開口14を有しかつ方形の窓15を有するセラミック板10を配し、このセラミック板10は基体1と同材質でもよく、このセラミック板1に電熱ヒータ12をサンドイッチした板を重ね合わせる。

【0031】ヒーター12は、高純度のPtペーストをスクリーン印刷により形成した。上記と同じ材質、寸法のグリーンシート13上に高純度のアルミナ印刷層を形成し、その上にヒーターパターン12を印刷し、さらに高純度のアルミナ印刷層を積層した。以上のように各電極、導体部ならびに熱電対、さらにはヒーターが形成された各グリーンシートをラミネートし、1400°Cにおいて3時間焼成することにより、ヒーター一体型の窒素酸化物センサを作製した。

【0032】作製されたセンサは組成が既知の模擬ガス中に置いて、熱電対により検出された温度によりヒーターの駆動電圧を制御してセンサ部を600℃に保持してガス感度を調べた。表6に結果を示す。表3に示した電気炉中でのガス感度と比較するとよく一致しており、熱\*

	熱電対による 測定温度(℃)	ガス感度特性	
		200ppmCO <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	600	51.3	-21.3

【0034】図11にはガス流速を変えたときの、センサ表面の温度変化の結果を示す。制御温度は600℃とした。比較例であるヒーターと同一面にR熱電対を形成した従来方式の場合には検知電極表面にK熱電対を貼り付けて測温した。従来方式の場合にはガス流速が速くなるとセンサ部の温度が幾分低下してしまうのに対し、本発明の方式ではセンサ部の温度低下はなかった。

【0035】加熱機構を具備するガスセンサにおいて、熱電対をガス検知部に直接配置して、当該熱電対により検出された温度で加熱部を駆動制御することによりガス検知部を目的とする所定の温度に設定することができ、ガス感度の分解能は向上する。

【0036】次に、図12以下に示す例について説明する。本発明ではガス検知部を形成する基体上でガス電極に近接する部位あるいは当該電極上の温度を新規な熱電対により測定し、ガスセンサあるいは他の電気化学デバイスとの作動温度を直接的に制御するものである。以下に詳細な実施の形態を示す。

【0037】加熱型電気化学デバイスは缶室シール構造形成や生産性の向上のために、セラミック生シート15に電極16、17やリード18を印刷し一体焼成することが良く行われる。そのため、本熱電対材料もセラミック焼成温度、雰囲気中に充分耐えられる材料系でなければならない。そのため、本発明の熱電対では正脚19にPtあるいはPtと他の貴金属との合金を採用し、負脚20にPdとAuとの合金を採用している。正脚19にPt単体を用いると後述するように通常多用されるPt電極やPt導体と共用することができる。また正脚19にPtと他の貴金属元素を用いる場合には、Au、Pd、Ir、Rhとの合金が使用可能である。この場合、Pt含量は30%以上添加する必要がある。一方、負脚20においてはPd-Au合金が必須である。この場合にはAuの含量は40~75重量%が必要でこの範囲で大きな起電力が得られる。更に好ましくは、Au含量は60~70重量%の範囲で熱起電力が大きく耐酸化性能も改善される。

【0038】本発明の熱電対ペーストは、例えば負脚20ではPdとAuとの合金粉、あるいはPd粉とAu粉との混合粉に有機バインダーと溶剤、分散剤等で作製したペーストを用いてスクリーン印刷法などでセラミック生

\* 電対によりヒーターの駆動電圧が制御されセンサ部が精度よく600℃に設定されていることがわかる。

【0033】

【表6】

シート上にパターン形成されるが正脚19と負脚20の一部が重ね合わさった接点を作製することは必須である。パターン幅で通常0.1mm以上、印刷厚みで20~100μmが形成範囲である。必要に応じて、前述のペーストにガラス粉末やアルミナ粉末、ジルコニア粉末を0.1~30vol%添加し印刷形成すると、熱電対中にガラス粒子やアルミナ粒子、ジルコニア粒子が微細に分散した熱電対が得られ、熱電対と基板15との密着性が向上する。また、微細分散粒子のため熱電対の作動中焼結が防止される効果も得られる。これらガラス粉等の添加量の更に好ましい範囲は5~20vol%であり、密着性と熱電対焼結防止を同時に改善できる。一方、30vol%以上の添加量では、製造の焼成工程で熱電対が断線し弱くなってしまう。ガラス粉末の組成に関しては、シリカを主体とするのが良く、その軟化温度は800~1000℃であることが望ましい。

【0039】セラミック生シート15は電気化学デバイス用として固体電解質が用いられる。通常、酸素イオン伝導体のイトリリア添加ジルコニアが用いられる。イトリリア添加量は通常3~10mol%の領域で使用される。安定化剤のイトリリアの代わりに、セリア、マグネシア等も用いても構わない。また、固体電解質と電子伝導体と同時に存在する混合電極も特殊な場合には使用され得る。これらの生シートは通常ドクターブレード法により作製される。

【0040】前述の熱電対がジルコニア生シート15上に形成された後、別のジルコニア生シートを、熱電対を挟み込むように重ね合わせて50℃~100℃くらいの一軸加熱圧着、あるいは温水中での静水圧プレスにより生シート同士を加熱圧着がなされる。このようにして熱電対はジルコニアシート中に埋め込まれる。このジルコニア生シート15中の有機バインダーを大気中で焼き飛ばしたのち、1300℃以上の高温で焼成する。この過程でPdとAuの混合粉は完全に固溶体化しPdとAuの合金となる。それと同時に接点部では同じくPt系正脚とPd-Au系負脚とは良好な接点部が形成される。一方、ジルコニアの生シートは高温で焼結し緻密な基体となり大気からの酸素進入を防止する。Pdは約300℃から徐々に酸化するが約800℃以上になるとメタルに自然還元するためジルコニアの焼結温度域では完全にメ

タルのPd状態にてAuと合金化する。

【0041】このように作製された熱電対はジルコニアなどの固体電解質やアルミナなどの絶縁基板中に形成されておき加熱ヒーター基板は勿論、絶縁基板上に設けられた電極とその電極間に形成されたガス感応膜(例えば $\text{SnO}_2$ )の導電率変化によるガス検知センサなどにも用いられる。ジルコニア固体電解質を用いた電気化学デバイスでは、高温作動の燃料電池やジルコニアを挟んで形成されたPt電極間に電圧印加して作動する酸素ポンピング素子、あるいはNOを $\text{NO}_2$ に変換する電気化学的 $\text{NO}_x$ 変換素子等に用いることができる。

【0042】中でもジルコニア固体電解質上に形成された電極間の電位差を測定するガスセンサでは、最も温度制御が必要な電極近傍に熱電対接点を容易に形成することができる。電極間のジルコニア基板中に本発明熱電対の接点を設置すれば良く電極の中心温度も制御可能となる。さらにPt電極が通常良く用いられる濃液起電力型のセンサではその参照極(大気極)のPtを本発明電極の正脚と共用することができ、センサリード本数を減らすことで実用上非常に有効な手段である。また、これらのPt電極には通常ガス電極として多孔膜にするため、ジルコニア粒子の混在させるのが一般的であるが、熱電対正脚として用いる場合でも何ら問題はない。

【0043】図12及び図13は温度制御部(例えばセンサの電極16、17)の直下の基板15中に本発明熱電対の正脚19と負脚20との測温接点21を埋め込み設置した構造である。この構造は電極材料に関わらず電極中心温度を測定できる利点がある。勿論基板15の片側に対向電極を配置したセンサ構造でも構わない。図14及び図15は電極のリード18自体を本発明熱電対の負脚20として共用した場合で、共用する電極16に直接熱電対正脚19を接続した構造である。正脚19と電極16の接合点が測定接点となることを考慮して正脚19との接合位置を決めることになる。但し、300℃以上で用いる場合には少なくとも負脚20を基板中に埋め込む構造とすることが、負脚20の劣化防止のために望ましい。あるいは、基板15中に埋め込む代わりに緻密ガラス層で負脚を完全にコート15してもよい。また、高温で用いる場合には正脚を含めて可能な限り基板中に埋め込むなどして、雰囲気遮断したほうが好ましい。

【0044】図16及び図17に示す構造は、電極の取り出しリード18を本発明熱電対の正脚19に共用し、その電極近傍部に負脚20との接点21を形成したものである。電極温度のより高い制御精度を得るためには、図18及び図19に示すように電極16の中心部に切り込み部を形成し測定接点21を電極中心に近接させることが好ましい。

【0045】図20は電極間電位差を検出する方式のガスセンサに実際に本発明熱電対を適用した場合の一例で

ある。この構成は、大気基準のPt系参照極17(対極兼用)を正脚19とし、この参照極17に直接負脚20を接続した場合を示す。勿論この参照極17のリード取り出しがPt系で構成されれば電極近傍において負脚20との接合を行っても構わない。この構成が適用できるガスセンサは、濃液電池式酸素センサや $\text{NO}_x$ の分解酸素濃度を濃液起電力で検出する $\text{NO}_x$ センサ、混成電位型の $\text{NO}_x$ センサやHC(炭化水素)センサ等の加熱型ガスセンサである。

【0046】図21は請求項18、19記載のトータル $\text{NO}_x$ センサの構造を示す一例である。ガス導入口側の第一室22にて酸素濃度を同室に配置の酸素センサの信号により酸素ポンピング電極23にて酸素を汲み込み、あるいは排出しセンサ室22内の、 $\text{O}_2$ 濃度制御を行う。同時に第二室24の $\text{NO}_x$ 変換電極25にて $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_2$ に変換し、それに対向する検知極26にてトータル $\text{NO}_x$ 濃度として検出する。この場合の検知極用対極17は大気に通ずるガス雰囲気とは遮断された別室に配置されている。この方式のトータル $\text{NO}_x$ センサは混成電位型センサであり検知出力は温度依存性が大きいという特性がある。さらに、 $\text{NO}_x$ の変換能あるいは変換効率もセンサ作動温度に大きく影響されてしまう。従って、本発明熱電対をこの構成のセンサと組み合わせることでセンサ特性が非常に安定する。

【0047】図22はさらに混成電位型センサにおける別の構成例である。この構成は濃液電池式のガスセンサでは適用不可能であり、参照極が検知対象ガスに不感電極材料により構成される混成電位型センサであることが必要である。この構成において参照極17がPt系材料からなることは前述と同様である。この構成の混成電位型センサも図21と基本的に同様な効果が得られる。以上、本発明熱電対の構成について開示してきたが、ここで示した構成例に限定されるものでない。以下に実際の実施例を示してさらに詳細な説明を行う。

【0048】(実施例7) イットリア添加ジルコニア生シート15にPtペーストを熱電対正脚19としてスクリーン印刷にて形成した。一方、熱電対負脚20として平均粒径約1 $\mu\text{m}$ のPd粉末と平均粒径約2 $\mu\text{m}$ のAu粉末とを表7に示す配合組成でペースト化を同様にスクリーン印刷を行った。この時正脚19と負脚20とが接点21を持つように脚の一部を交差させた。この後100℃にて乾燥を行い、大気炉にて生シートの脱脂を行った。脱脂後雰囲気炉中で1300℃の焼成を行った。焼成後正脚19にPt線を、負脚20に各組成と同じリード線18を接合し600℃電気炉中で熱起電力を測定した。その結果、熱起電力は表7に示すように、Au含量に大きく依存することが分かる。従来用いていたR熱電対(Pt-13%Rh)の出力に比べると最大で約5倍の熱起電力が得られた。これから、負脚20のAu組成は30～75%がよく、更にかましくは50～70%

で良好な出力が得られることが分かる。本例での 1300℃焼成でも Au 含量が 80% を越える熱電対負脚 20 のものの融点が生焼成温度より低くなり断線に至ると見られる。

【0049】

【表 7】

負脚 A u (A u + P d) 重量比 (%)	600℃における熱起電力 (mV)
10	8.55
20	11.63
30	15.58
40	17.44
50	21.44
60	22.89
65	23.51
70	20.84
75	16.23
80	断線
90	断線

【0050】（実施例 8）実施例 7 で作製された正脚 19 が Pt で、負脚 20 が Au65% - Pd35%、Au50% - Pd50%、Au40% - Pd60% および Au30% - Pd70% かなる 4 種の本発明熱電対基板を用いて電気炉中で熱起電力の 200℃～700℃での温度依存性を測定した。図 23 に炉内温度と熱電対出力との関係を示す。また、比較の為に同図中に従来熱電対 Pt-Rh (13%) の温度依存性を示す。ここから、熱起電力の温度依存性は負脚 20 の組成によらず非常に直線性が高く、また従来熱電対に比べ非常に出力が大きいため温度センサとして優れていることが明らかである。

【0051】（実施例 9）実施例 7 で最も熱起電力の大きな正脚 19 が Pt で負脚 20 が Au65% - Pd35% かなる熱電対を図 20 に示す構造の NOx センサと組み合わせた例を示す。比較の為に従来熱電対である Pt-Rh (13%) 熱電対の場合と比較した。各センサをコールドスタートから作動温度 500℃、550℃、600℃で 10 分間の保持を行い NO<sub>2</sub> 50ppm + NO 50ppm の混合ガス (N<sub>2</sub> ベース) で繰り返し測定を行った。各測定はその都度コールドスタートからの基板一体ヒーターによる自己加熱方式で行った。図 24 に各設定温度でのトータル NOx 感度のバツキ特性を示す。設定温度の基準は標準電気炉中での熱起電力特性から制御するよう同一回路を用いた。この結果から、従来 Pt-Rh (13%) 熱電対は本発明熱電対に比べて感度は低めになっている。また、本発明熱電対では従来に

比べて感度バツキが非常に小さいことが明らかである。

【0052】本発明熱電対は加熱型電気化学デバイス、特に高温作動を行うガスセンサなどに適用すると非常に大きな効果が得られる。すなわち、基板、電極、導体などを一体焼結して作製されるデバイスでは、1300℃以上の焼成温度であれば容易に加熱制御手段一体型のデバイスが製造可能である。さらに、熱起電力が非常に大きく、温度制御精度が大幅に改善できる。特に温度依存性の大きな起電力型のガスセンサにおいては、温度制御精度はセンサ出力精度に直接影響を及ぼすことから、本発明熱電対を組み合わせることは大きな利点がある。さらに、センサ電極を熱電対正脚に共用することが可能なことから、電極自体の温度制御が可能となり、リード導体も減らすことができコスト低減にもつながる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】熱電対をガス検知部に直接配置した本発明の第 1 基本概念の例の平面図である。

【図 2】電極の導体部と熱電対の負脚とを共用する配置とした本発明の第 2 基本概念の例の平面図である。

【図 3】電極の導体部を熱電対の負脚あるいは正脚とする本発明の第 3 基本概念の例の平面図である。

【図 4】電極の導体部と熱電対の正脚とを共用する配置とした本発明の第 4 基本概念の例の平面図である。

【図 5】本発明による測温部を対極内に配置した図 1 の例の実施例の窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図 6】本発明による対極の導体部を熱電対の負脚とする図 2 の例の一実施例の窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図 7】本発明による対極を熱電対の負脚とする図 3 の例の一実施例の窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図 8】本発明による検知電極を熱電対の負脚とする図 3 の例の別の実施例の窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図 9】本発明による検知電極の導体部を熱電対の正脚とする図 4 の例の一実施例の窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図 10】本発明による対極を熱電対の負脚とする例の窒素酸化物ガス検知部とヒーターを一体化したセンサの分解斜視図である。

【図 11】ガス流速とセンサ表面の温度の関係を示す図である。

【図 12】図 12 は、電極間に挟まれた固体電解質の間に埋め込まれた本発明熱電対の一例を示す図である。

【図 13】図 13 は、図 12 の例の側面図である。

【図 14】図 14 は、正脚に共用された電極に負脚が直接接合された本発明熱電対の一例を示す図である。

【図 15】図 15 は、図 14 の例の側面図である。

【図 16】図 16 は、正脚に共用された電極リード導体に負脚が直接接合された本発明熱電対の一例を示す図で

ある。

【図17】図17は、図16の例の側面図である。

【図18】図18は、正脚に共用された電極リード導体に負脚が直接接合された更なる本発明熱電対の一例を示す図である。

【図19】図19は、図18の例の側面図である。

【図20】図20は、起電力型ガスセンサに本発明熱電対を適用した一構造例を示す図である。

【図21】図21は、混成電位型ガスセンサもしくは濃淡電池型ガスセンサに本発明熱電対を適用した一構造例を示す図である。

【図22】図22は、混成電位型ガスセンサに本発明熱電対を適用した一構造例を示す図である。

【図23】図23は、本発明熱電対組成と熱起電力の温度依存性を示すグラフ図である。

【図24】図24は、本発明熱電対と従来熱電対における混成電位型NOxセンサの出力バツキ特性を示すグ \*

\*ラフ図である。

【符号の説明】

1、15 基体

2 ガス電極

3、19 熱電対の正脚

4、20 熱電対の負脚

5 電極の導体部

6、21 測温接点部

7、16 検知電極

8 対極

9、18 電極の導体部

10 壁層

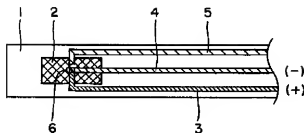
11 絶縁層

12 ヒーター

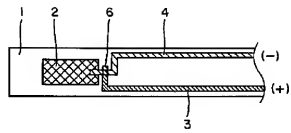
13 外層

14 ガス入口

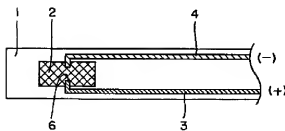
【図1】



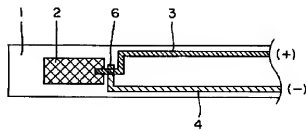
【図2】



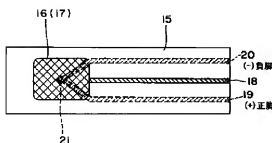
【図3】



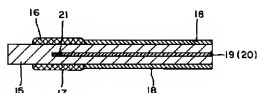
【図4】



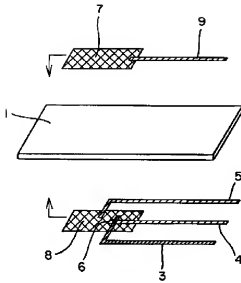
【図12】



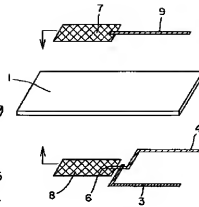
【図13】



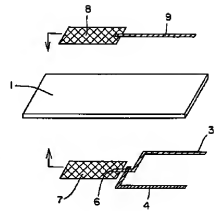
【図5】



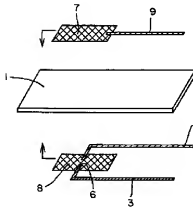
【図6】



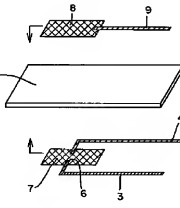
【図9】



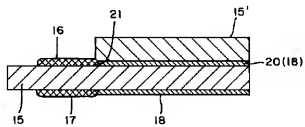
【図7】



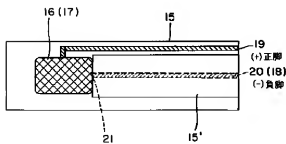
【図8】



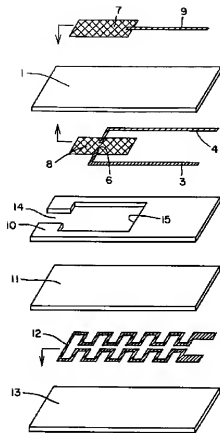
【図15】



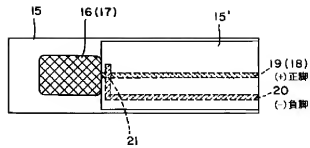
【図14】



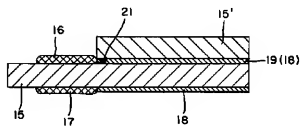
【図10】



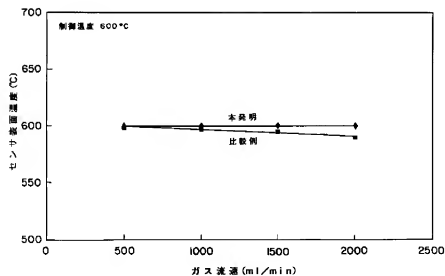
【図16】



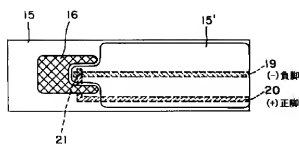
【図17】



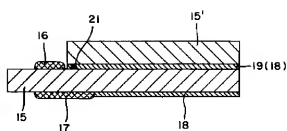
【図11】



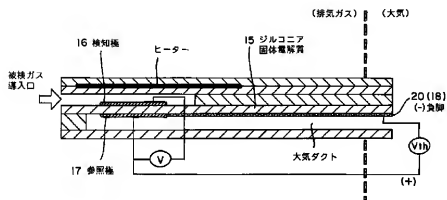
【図18】



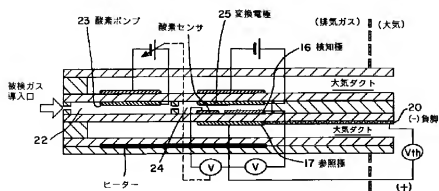
【図19】



【図20】

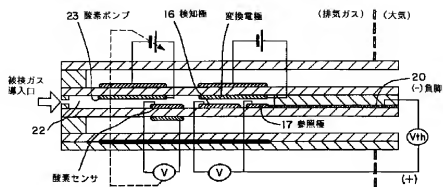


【図21】

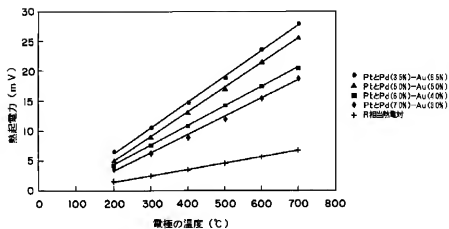




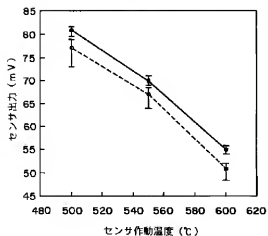
【図22】



【図23】



【図24】



【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 1 区分

【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）1 2 月 2 4 日

【公開番号】特開平 1 1 - 1 6 6 9 1 3

【公開日】平成 1 1 年（1 9 9 9）6 月 2 2 日

【年通号数】公開特許公報 1 1 - 1 6 7 0

【出願番号】特願平 1 0 - 2 2 4 8 7 8

【国際特許分類第 6 版】

G01N 27/416

G01K 7/02

G01N 27/409

【F I】

G01N 27/46 331

G01K 7/02 L

G01N 27/46 371 G

27/58 B

【手続補正書】

【提出日】平成 1 1 年 4 月 1 5 日

【手続補正 1】

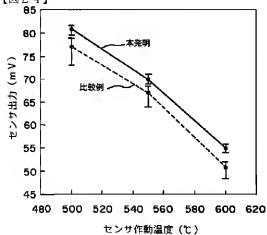
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 2 4】



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A gas sensor which consists of a gas detection pole formed in a solid electrolyte, and a reference pole as a counter electrode, and detects gas concentration according to potential difference between two electrodes, comprising:

They are a gas detection pole and a reference pole about a thermo couple which \*\*\*\* are platinum or platinum, and an alloy of rhodium, the amount of rhodium is 0 - 7wt% in Rh/(Pt+Rh), right legs are platinum and an alloy of rhodium, and the amount of rhodium makes 9 - 30wt% by Rh/(Pt+Rh).

A conductor which extends in these electrodes.

[Claim 2]a conductor which takes out an output signal from an electrode which constitutes a gas detection part -- the gas sensor according to claim 1, wherein a part is shared with \*\*\*\* of a thermo couple.

[Claim 3]a conductor which takes out an electrode which constitutes a gas detection part, and its output signal -- the gas sensor according to claim 1 considering it as a point of contact from which a part comprises the material as \*\*\*\* of a thermo couple, and a right leg produces thermoelectromotive force in contact with a part of electrode concerned.

[Claim 4]a conductor which takes out an output signal from an electrode which constitutes a gas detection part -- the gas sensor according to claim 1, wherein a part is shared with a right leg of a thermo couple.

[Claim 5]a conductor which takes out an electrode which constitutes a gas detection part, and its output signal -- the gas sensor according to claim 1 considering it as a point of contact from which a part comprises a right leg and the material of a thermo couple, and \*\*\*\* produces thermoelectromotive force in contact with a part of electrode concerned.

[Claim 6]the 1st conductor that extends from a detection pole formed in a solid electrolyte

base, a counter electrode, and one electrode -- a part. having a thermo couple which has a pair of leg by which at least one leg of a pair of leg is electrically connected to an electrode of another side -- one side of a pair of leg of a thermo couple -- the 2nd conductor for an electrode of another side -- a gas sensor with which serves as a part, a detection pole consists of an alloy of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , or Pt and Rh, and a counter electrode consists of  $\text{Pt(s)}$ .

[Claim 7]\*\*\*\* of a thermo couple -- the 2nd conductor -- the gas sensor according to claim 6 which serves as a part.

[Claim 8]The gas sensor according to claim 6 by which a right leg and \*\*\*\* of a thermo couple are connected to a counter electrode.

[Claim 9]The gas sensor according to claim 6 which makes a heater supported by another base counter one electrode via this base.

[Claim 10]A gas sensor comprising:

the 1st conductor electrically connected to a detecting electrode supported by one field of a solid electrolyte base, and this detecting electrode -- a part.

the 2nd conductor electrically connected to a counter electrode supported by field of another side of said base, and this counter electrode -- a part.

A thermo couple which forms the temperature measurement part point of contact in a counter electrode.

[Claim 11]The gas sensor according to claim 10 which carries out temperature control of a gas detection part with a temperature signal which a right leg of a thermo couple or at least one leg of \*\*\*\* was connected to a counter electrode, and a counter electrode countered an electric heater, and was detected by a thermo couple.

[Claim 12]In a gas sensor which consists of a gas detection pole formed in a solid electrolyte, and its reference electrode, and detects gas concentration according to potential difference between two electrodes, A right leg is an alloy of Pt or Pt, and other precious metal elements, and \*\*\*\* consists of an alloy of Pd and Au, A gas sensor arranging directly a printing thermo couple which a content of Au makes 40 - 75wt% by  $\text{Au}(\text{Pd}+\text{Au})$  to a gas detection part which consists of a gas detection pole, a reference pole, and a conductor that extends in them, and controlling temperature of a gas detection part by temperature detected by the thermo couple concerned.

[Claim 13]a conductor which takes out an output signal from an electrode which constitutes a gas detection part -- the gas sensor according to claim 12, wherein a part is shared with a right leg of said thermo couple.

[Claim 14]a conductor which takes out an electrode which constitutes a gas detection part, and its output signal -- the gas sensor according to claim 12 considering it as a point of contact from which a part comprises a right leg and the material of said thermo couple, and \*\*\*\*

produces thermoelectromotive force for temperature control in contact with a part of electrode concerned.

[Claim 15]The gas sensor according to claim 12 using in common as a right leg which serves as a pair of said thermo couple in the first conductor that extends from one electrode among detection poles and reference electrodes which were formed in a solid electrolyte base, and the second conductor connected to an electrode of another side, or \*\*\*\*.

[Claim 16]The gas sensor according to claim 15, wherein a right leg and \*\*\*\* of the thermo couple concerned are connected to said counter electrode.

[Claim 17]The gas sensor according to any one of claims 12 to 16, wherein \*\*\*\* of the thermo couple concerned which consists of a Pd-Au alloy at least is laid under said insulating base or the solid electrolyte base.

[Claim 18]Claim 1 adding glass frit material, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or zirconia in a right leg of the thermo couple concerned, or \*\*\*\*, and the thick film thermo couple according to claim 12.

[Claim 19]An inner cavity which is well-informed about a measurement gas atmosphere of one room or two rooms or more is provided in a zirconia solid electrolyte body which is an oxygen ion conductor, A duct intercepted from a measurement gas atmosphere for supplying electrochemical oxygen pumping and air oxygen which can supply air oxygen to one room of this inner cavity at least to this oxygen-pumping pole.

It is activity to a conversion electrode for changing NO<sub>x</sub> in measurement gas into NO<sub>2</sub>

electrochemically, and NO<sub>x</sub> and oxygen which were provided in said inner cavity.

It is the NO<sub>x</sub> gas sensor provided with the above, and said thermo couple was formed in the NO<sub>x</sub> detection part concerned.

[Claim 20]A duct intercepted from a measurement gas atmosphere for supplying electrochemical oxygen pumping and air oxygen which provide an inner cavity of two or more rooms in a zirconia solid electrolyte body which is an oxygen ion conductor, and can supply air oxygen to one room of this inner cavity at least to this oxygen-pumping pole.

Said inner cavity and gas diffusion resistance by which oxygen supply is carried out.

It is the NO<sub>x</sub> gas sensor provided with the above, and said thermo couple was formed in the NO<sub>x</sub> detection part concerned.

[Claim 21]A printing thermo couple which comprises a right leg which consists of an alloy of Pt or Pt, and other precious metal elements, and \*\*\*\* whose content of Au it consists of an alloy of Pd and Au and is 40 - 75wt% in Au/(Pd+Au) is formed on an insulating substrate or a solid electrolyte substrate, Or a heater substrate currently laying underground into said substrate.

[Claim 22]One or more pairs of electrodes provided in an insulating substrate or a solid electrolyte substrate are used, An electrochemical sensor by detecting the inter-electrode

impedance change concerned, a current change, and electromotive force change, Perform voltage impressing to this inter-electrode one, and Or an electrochemical cell, an electrochemical pumping device, Or an electrochemical device putting side by side a printing mold thickness film thermo couple which has claim 1 or the presentation according to claim 12 to a device which performs gas conversion electrochemically, and performing temperature detection or temperature control of this electrochemical device.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]If it explains in full detail especially about the gas sensor which carries out temperature control using a thermo couple, this invention is directly put into the exhaust gas of a car, and relates the temperature of a gas concentration detection part to the controllable oxygen sensor for mount and NOx sensor directly. About the electrochemical device which performs temperature control using a thermo couple, this invention is directly put especially into the exhaust gas of a car, and relates the temperature of a gas concentration detection part to the controllable oxygen sensor for mount and NOx sensor directly.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a temperature detection method of a gas sensor, the embedding method of the ceramic thermistor, Pt system thermo couple strand, or Pt resistance temperature sensor (using resistance of the heater itself also contains) is reported. JP,54-137141,A is an example of the method which embedded the resistance temperature sensor.

[0003]However, there are the following problems in these temperature detectors. That is, in the ceramic thermistor, the temperature characteristics are only logarithmic linears, and temperature accuracy has the essential problem that it is very bad. Handling is very difficult and productivity is bad in the method embedding thermo couples, such as Pt line. in order that a temperature survey point may cross throughout a temperature detector in the method which embeds a resistance temperature sensor (the conductor which is not a measuring area -- a part is also contained as a temperature), actual temperature control accuracy is bad. Although a ceramic thermistor is also the same, the resistance of a resistance temperature sensor itself has an essential problem which carries out degradation with the passage of time.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Not to mention the temperature control which can

secure temperature survey accuracy and reliability over a long period of time in a gas sensor, especially the gas sensor for mount with a severe operating environment, etc. being possible, Let it be the issue which should be solved to provide most a sensitive sensor part and the temperature control means which can control the temperature of a gas detection part with sufficient accuracy above all to temperature.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In view of the above technical problems, a technical problem was solved by the following means. That is, a thermo couple is directly arranged to a gas detection part, and temperature of a gas detection part is controlled by temperature detected by the thermo couple concerned. When forming a heater and a gas detection electrode on a ceramic green sheet, really calcinating and considering it as a gas sensor, the calcination temperature is dramatically high. In the case of a gas sensor using oxide stock solid electrolyte bases, such as stabilized zirconia, It is indispensable that oxygen is included not a little in the firing-environments gas, and as for a thermo couple, if anti-oxidation is taken into consideration, it is useful to consider it as B, R, or S thermo couple etc. which comprises platinum system material defined by JIS C1602 standard. Although mentioned later, an electrode which turns into an electrode which constitutes a gas detection part from oxides, such as platinum, an alloy of rhodium, platinum, or  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , is used.

[0006]In a gas sensor which consists of a gas detection pole formed in a solid electrolyte, and its reference electrode in a heating mold gas sensor, and detects gas concentration according to potential difference between two electrodes, i.e., a mixed potential type gas sensor, and a shade electromotive force type gas sensor, A right leg is an alloy of Pt or Pt, and other precious metal elements, \*\*\*\* consists of an alloy of Pd and Au and a content of Au arranges directly a printing mold thickness film thermo couple which is 40 - 75wt% in Au/(Pd+Au) to a gas detection part which consists of a gas detection pole, a reference pole, and a conductor that extends in them, A method which controls temperature of a gas detection part by temperature detected by this thermo couple is dramatically effective. a conductor which takes out an output signal from an electrode which constitutes the further above-mentioned gas detection part -- a lead extraction number of a sensor can be reduced because a part uses with a right leg of said thermo couple in common.

[0007]In addition, according to this invention, an alloy of Pt or Pt, and other precious metal elements is used as a right leg, A heater substrate, wherein a printing mold thickness film thermo couple which consists of an alloy of Pd and Au and comprises \*\*\*\* whose content of Au is 40 - 75wt% in Au/(Pd+Au) is embedded and formed into an insulating substrate or a solid electrolyte substrate is provided first.

[0008]

[Embodiment of the Invention]On the base which forms a gas detection part, the temperature



on the part close to a gas electrode or the electrode concerned is measured with a thermo couple, and the drive temperature of a gas sensor is directly controlled by this invention. Below, arrangement of a thermo couple is explained in full detail.

[0009]The method which arranges a thermo couple directly to a gas detection part is shown in drawing 1. As a thermo couple material, platinum and the alloy of rhodium are used for the right leg 3, and platinum or platinum, and the alloy of rhodium are used for \*\*\*\* 4. If the ratio of platinum and rhodium is made to be the same as that of the electrode material which constitutes a gas detection part, and its presentation, temperature resolution will become good more. That is, when the electrode 2 comprises platinum, it is useful to use \*\*\*\* as platinum. When the electrode 2 comprises platinum and an alloy of rhodium, it is useful to make one leg into the same composition ratio as an electrode presentation among \*\*\*\* 4 or the right leg 3. When an electrode material does not contain platinum or rhodium of a thermo couple, such as an oxide and a multiple oxide, there is no regulation in particular in the ratio of platinum and rhodium, and the presentation region which may generate practical thermoelectromotive force can be used.

[0010]There is no regulation in particular in the formation method of the thermo couples 3 and 4. It can form easily with screen printing on the green sheet used as the zirconia solid electrolyte substrate 1 which constitutes a gas sensor. The paste containing platinum used as the right leg 3 and the alloy of rhodium is printed, the paste containing platinum or platinum which serves as \*\*\*\* 4 so that it may have a point of contact in the temperature measurement part 6, and the alloy of rhodium is printed, and it is considered as a thermo couple. In the process in which the green sheet itself is made to calcinate and sinter above 1300 \*\* even if the paste to be used is a mixture of platinum and rhodium, the mixture of platinum and rhodium is alloyed thoroughly and good temperature measuring junction is obtained. Even if it arranges the temperature measurement part 6 in which position of the inside and outside of an electrode, it does not interfere. the conductor which consists of platinum which takes out the output signal from the electrode 2 -- the base 1 is made to support the part 5 with a thermo couple and the technique

[0011]the conductor which takes out the output signal from the electrode 2 which constitutes a gas detection part to drawing 2 -- the method which shares a part and \*\*\*\* 4 of a thermo couple is shown. a conductor -- the case where platinum or platinum, and the alloy of rhodium are used as a part -- the conductor concerned -- a part can be shared with \*\*\*\* 4 of a thermo couple. Sensor size can be made small and the thermal efficiency of the heater to provide can be raised because there is little printed wiring (conductor a part and a thermo couple) arranged in the 1st page of the same base. Although there is no regulation in particular in the formation method of the thermo couples 3 and 4, it can form easily with screen printing on the green sheet used as the base 1 which constitutes a gas sensor. the paste containing platinum or

platinum used as \*\*\*\* 4 (a conductor -- it serves as a part), and the alloy of rhodium is printed, the paste containing the platinum which serves as the right leg 3 so that it may have a point of contact in the temperature measurement part 6 besides the electrode 2, and the alloy of rhodium is printed, and it is considered as a thermo couple. In the process in which the green sheet itself is made to calcinate and sinter above 1300 ° even if the paste to be used is a mixture of platinum and rhodium, the mixture of platinum and rhodium is alloyed thoroughly and good temperature measuring junction is obtained.

[0012]the conductor which takes out the electrode 2 which constitutes a gas detection part, and its output signal to drawing 3 -- a part comprises same material as \*\*\*\* 4 of a thermo couple, or the right leg 3, and the method with which the right leg 3 or \*\*\*\* 4 serves as a temperature measurement part in contact with a part of electrode 2 concerned is shown. (1) the electrode 2 and its conductor -- print the paste containing platinum or platinum same as a part, and the alloy of rhodium, consider it as \*\*\*\* 4, print the paste containing the platinum which serves as the right leg 3 so that it may have the temperature measurement part point of contact 6 at a part of electrode 2 concerned, and the alloy of rhodium, and consider it as a thermo couple. (2) the electrode 2 and its conductor -- print the paste containing the platinum same as a part, and platinum of rhodium, consider it as the right leg 3, print the paste containing platinum or platinum which serves as \*\*\*\* 4 so that it may have the temperature measurement part point of contact 6 at a part of electrode 2 concerned, and the alloy of rhodium, and consider it as a thermo couple. That is, also in any of (1) and (2), the electrode 2 acts as \*\*\*\* 4 or the right leg 3 of a thermo couple while detecting gas sensitivity. It can become possible to control the temperature of electrode 2 the very thing which contributes to gas sensitivity by this, influence of temperature on the gas sensitivity characteristic can be made smaller, and the resolution of measurement gas concentration can be improved. In the course which makes the green sheet itself calcinate and sinter above 1300 ° even if the paste to be used is a mixture of platinum and rhodium, the mixture of platinum and rhodium is alloyed thoroughly and good temperature measuring junction is obtained. As for the electrode 2, it is preferred that it is a porous membrane as a gas electrode, and it is more preferred that it is the electrode material which made platinum or platinum, and rhodium main composition, and added sintering prevention material, such as alumina and zirconia. It is uninfluential also to a gas concentration output, without affecting the thermoelectromotive force of a thermo couple, even if it is the electrode material which added such alumina and zirconia. The method which forms the thermo couple of this invention in a detection part directly is applied to all the sensors which make potential difference generated between a detection pole and a reference pole (counter electrode) a gas detection signal. That is, it is applicable also to a mixed potential type and shade electromotive force type gas sensor.

[0013]the conductor which takes out the output signal from the electrode 2 which constitutes a

gas detection part to drawing 4 -- the method which shares a part and the right leg 3 of a thermo couple is shown. the paste containing platinum used as the right leg 3 (a conductor -- it serves as a part) and the alloy of rhodium is printed, the paste containing platinum or platinum which serves as \*\*\*\* 4 so that it may have a point of contact in the temperature measurement part 6 besides the electrode 2, and the alloy of rhodium is printed, and it is considered as a thermo couple. In the course which makes the green sheet for the base 1 itself calcinate and sinter above 1300 \*\* even if the paste to be used is a mixture of platinum and rhodium, the mixture of platinum and rhodium is alloyed thoroughly and good temperature measuring junction is obtained. An example is shown below and an example of this invention is explained to it in detail.

[0014]

[Example](Example 1) The potential detection type nitrogen oxide sensor using the solid electrolyte which consists of thermo couple arrangement shown in drawing 5 was produced in the following materials and procedures. the  $0.2 \times 6 \times$  green sheet 1 top set to 1.80 mm from the 6mol% yttria stabilized zirconia fabricated and processed -- the detecting electrode 7, the counter electrode 8, and a conductor -- the parts 5 and 9 and the thermo couples 3 and 4 were applied and formed by screen-stencil, respectively. the conductor for the detecting electrode 7 and the counter electrode 8 -- \*\*\*\* 4 of the parts 9 and 5 and a thermo couple was formed using Pt paste. The right leg 3 of the thermo couple was formed using the Pt-13wt%Rh alloy paste. The detecting electrode 7 applied and formed the multiple oxide paste of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . After the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  multiple oxide paste ground the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  powder produced by the solid phase technique with the ball mill and dried it, it blended and obtained ethyl cellulose and a solvent. The counter electrode 8 applied and formed Pt paste. The thermo couple was produced about two sorts of \*\*, when (1) temperature measurement part 6 was in the detecting electrode 7, and (2) temperature measurement parts 6 were in the counter electrode 8. above -- each electrode and a conductor -- the nitrogen oxide sensor was produced by calcinating the green sheet in which the part and the thermo couple were formed in 1400 \*\* for 3 hours.

[0015]The produced sensor was heated in the electric furnace, and it held electric furnace temperature at 600 \*\*, and the presentation placed it into known imitation gas, and it investigated gas sensitivity while it evaluated the temperature characteristics of the thermo couple. Comparative evaluation of the gas sensitivity was investigated and carried out also about the nitrogen oxide sensor which does not arrange the thermo couple. The sensor temperature for which it asked from the thermoelectromotive force of the thermo couple from electric furnace temperature showed good coincidence. Not influencing the gas sensitivity characteristic, even if it forms the temperature measurement part of a thermo couple in Table 1 in a detecting electrode or a counter electrode was shown.

[0016]

[Table 1]

	電気が設定	熱電対による	ガス感度特性	
	温度 (°C)	測定温度 (°C)	200ppmN <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	230	229	—	—
	319	319	—	—
	410	412	—	—
	511	509	—	—
	608	608	—	—
	708	710	—	—
	601	600	51.2	-21.4
比較例	601	—	51.4	-21.5

[0017](Example 2) The potential detection type nitrogen oxide sensor using the solid electrolyte which consists of thermo couple arrangement shown in drawing 6 was produced in the following materials and procedures. the  $0.2 \times 6 \times 80$  mm from the 6mol% yttria stabilized zirconia fabricated and processed -- the detecting electrode 7, the counter electrode 8, and a conductor -- the part 9 and the thermo couples 3 and 4 were applied and formed by screen-stencil, respectively. the conductor for the detecting electrode 7 and the counter electrode 8 -- the parts 9 and 4 were formed using Pt paste. \*\*\*\* 4 of a thermo couple -- the conductor of the counter electrode 8 -- it used with the part in common. The right leg 3 of the thermo couple was formed using the Pt-13wt%Rh alloy paste. The detecting electrode 7 applied and formed the multiple oxide paste of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . After the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  multiple oxide paste ground the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  powder produced by the solid phase technique with the ball mill and dried it, it blended and obtained ethyl cellulose and a solvent. The counter electrode 8 applied and formed Pt paste. above -- each electrode and a conductor -- the nitrogen oxide sensor was produced by calcinating the green sheet in which the part and the thermo couple were formed in 1400 \*\* for 3 hours.

[0018]The produced sensor was heated in the electric furnace, and it held electric furnace temperature at 600 \*\*, and the presentation placed it into known imitation gas, and it investigated gas sensitivity while it evaluated the temperature characteristics of the thermo couple. Comparative evaluation of the gas sensitivity was investigated and carried out also about the nitrogen oxide sensor which does not arrange the right leg of a thermo couple. The sensor temperature for which it asked from the thermoelectromotive force of the thermo couple from electric furnace temperature showed good coincidence. Table 2 -- \*\*\*\* of a thermo couple, and the conductor of a counter electrode -- not influencing the gas sensitivity characteristic, even if it shares a part was shown.

[0019]

[Table 2]

	電気炉設定 温度 (℃)	熱路対による 測定温度 (℃)	ガス感度特性	
			200ppmNO <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	230	228	—	—
	319	318	—	—
	410	412	—	—
	511	510	—	—
	608	609	—	—
	708	710	—	—
	801	801	51.3	—21.3
比較例	801	—	51.4	—21.5

[0020](Example 3) The potential detection type nitrogen oxide sensor using the solid electrolyte base 1 which consists of thermo couple arrangement shown in drawing 7 was produced in the following materials and procedures. the  $t_{0.2}x^{w_{6x}}$  green sheet 1 top set to 180 mm from the 6mol% yttria stabilized zirconia fabricated and processed -- the detecting electrode 7, the counter electrode 8, and a conductor -- the part 9 and the thermo couples 3 and 4 were applied and formed by screen-stencil, respectively. the counter electrode 8 and a conductor -- \*\*\*\* 4 (the conductor of a counter electrode -- it serves as a part) of the part 9 and the thermo couple was formed using Pt paste. Using the Pt-13wt%Rh alloy paste, the right leg 3 of the thermo couple was formed so that it might have the part and the temperature measurement part point of contact 6 of the counter electrode 8. The detecting electrode 7 applied and formed the multiple oxide paste of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . After the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  multiple oxide paste ground the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  powder produced by the solid phase technique with the ball mill and dried it, it blended and obtained ethyl cellulose and a solvent. above -- each electrode and a conductor -- the nitrogen oxide sensor was produced by calcinating the green sheet in which the part and the thermo couple were formed in 1400 ° for 3 hours.

[0021]The produced sensor was heated in the electric furnace, and it held electric furnace temperature at 600 °, and the presentation placed it into known imitation gas, and it investigated gas sensitivity while it evaluated the temperature characteristics of the thermo couple. Comparative evaluation of the gas sensitivity was investigated and carried out also about the nitrogen oxide sensor which does not arrange the right leg of a thermo couple. The sensor temperature for which it asked from the thermoelectromotive force of the thermo couple from electric furnace temperature showed good coincidence. Not influencing the gas sensitivity characteristic considering \*\*\*\* of a thermo couple as a counter electrode (and the conductor of a counter electrode part) was shown in Table 3.

[0022]

[Table 3]

	電気が設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppmNO <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	230	230	—	—
	319	320	—	—
	410	411	—	—
	511	511	—	—
	608	609	—	—
	708	709	—	—
	801	800	51.2	-21.3
比較例	801	—	51.4	-21.5

[0023](Example 4) The potential detection type nitrogen oxide sensor using the solid electrolyte which consists of thermo couple arrangement shown in drawing 8 was produced in the following materials and procedures. the  $0.2 \times 6$  green sheet 1 top set to 180 mm from the 6mol% yttria stabilized zirconia fabricated and processed -- the detecting electrode 7, the counter electrode 8, and a conductor -- the part 9 and the thermo couples 3 and 4 were applied and formed by screen-stencil, respectively. the counter electrode 8 and its conductor -- the part 9 was formed using Pt paste. \*\*\*\* 4 (the conductor of a detecting electrode -- it serves as a part) of the detecting electrode 7 and the thermo couple applied and formed the Pt-6wt% Rh alloy paste. Using the Pt-13wt%Rh alloy paste, the right leg 3 of the thermo couple was formed so that it might have the part and the temperature measurement part point of contact 6 of the detecting electrode 7. above -- each electrode and a conductor -- the nitrogen oxide sensor was produced by calcinating the green sheet in which the part and the thermo couple were formed in 1400 \*\* for 3 hours.

[0024]The produced sensor was heated in the electric furnace, and it held electric furnace temperature at 600 \*\*, and the presentation placed it into known imitation gas, and it investigated gas sensitivity while it evaluated the temperature characteristics of the thermo couple. Comparative evaluation of the gas sensitivity was investigated and carried out also about the nitrogen oxide sensor which does not arrange the right leg of a thermo couple. The sensor temperature for which it asked from the thermoelectromotive force of the thermo couple from electric furnace temperature showed good coincidence. Not influencing the gas sensitivity characteristic considering \*\*\*\* of a thermo couple as a detecting electrode (and the conductor part) was shown in Table 4.

[0025]

[Table 4]

	電気炉設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppmN <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	230	230	—	—
	319	319	—	—
	410	411	—	—
	511	512	—	—
	608	608	—	—
	708	709	—	—
	601	601	71.5	-26.4
比較例	601	—	71.6	-26.4

[0026](Example 5) The potential detection type nitrogen oxide sensor using the solid electrolyte which consists of thermo couple arrangement shown in drawing 9 was produced in the following materials and procedures. the  $t_{0.2 \times 6 \times}$  green sheet 1 top set to 180 mm from the 6mol% yttria stabilized zirconia fabricated and processed -- the detecting electrode 7, the counter electrode 8, and a conductor -- the part 9 and the thermo couples 3 and 4 were applied and formed by screen-stencil, respectively. the counter electrode 8 and its conductor -- the part 9 was formed using Pt paste. The detecting electrode 7 applied and formed the multiple oxide paste of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . After the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  multiple oxide paste ground the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  powder produced by the solid phase technique with the ball mill and dried it, it blended and obtained ethyl cellulose and a solvent. the right leg 3 of a thermo couple -- the conductor of the detecting electrode 7 -- it used with the part in common and formed using the Pt-13wt%Rh alloy paste. \*\*\*\* 4 of the thermo couple was formed using Pt paste. above -- each electrode and a conductor -- the nitrogen oxide sensor was produced by calcinating the green sheet in which the part and the thermo couple were formed in 1400 \*\* for 3 hours.

[0027]The produced sensor was heated in the electric furnace, and it held electric furnace temperature at 600 \*\*, and the presentation placed it into known imitation gas, and it investigated gas sensitivity while it evaluated the temperature characteristics of the thermo couple. Comparative evaluation of the gas sensitivity was investigated and carried out also about the nitrogen oxide sensor which does not arrange \*\*\*\* of a thermo couple. The sensor temperature for which it asked from the thermoelectromotive force of the thermo couple from electric furnace temperature showed good coincidence. Table 5 -- \*\*\*\* of a thermo couple, and the conductor of a counter electrode -- not influencing the gas sensitivity characteristic, even if it shares a part was shown.

[0028]

[Table 5]

	電氣設定 温度 (°C)	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
			200ppmNO <sub>x</sub>	200ppmNO
本発明品	230	230	—	—
	319	320	—	—
	410	411	—	—
	511	511	—	—
	608	609	—	—
	708	709	—	—
	601	600	51.1	—21.1
比較例	601	—	51.4	—21.5

[0029](Example 6) The sensor which unified a nitrogen-oxides gas detection part and a heater potential detection type [ using the solid electrolyte which consists of thermo couple arrangement shown in drawing 10 ] was produced in the following materials and procedures.

the  $t_{0.2x}^{w_{6x}}$  green sheet 1 top set to 180 mm from the 6mol% yttria stabilized zirconia fabricated and processed -- the detecting electrode 7, the counter electrode 8, and a conductor -- the part 9 and the thermo couples 3 and 4 were applied and formed by screen-stencil, respectively. the counter electrode 8 and a conductor -- \*\*\*\* 4 (the conductor of a counter electrode -- it serves as a part) of the part 9 and the thermo couple was formed using Pt paste. Using the Pt-13wt% Rh alloy paste, the right leg 3 of the thermo couple was formed so that it might have the temperature measurement part point of contact 6 in a part of counter electrode 8. The detecting electrode 7 applied and formed the multiple oxide paste of  $NiCr_2O_4$ . After the  $NiCr_2O_4$  multiple oxide paste ground the  $NiCr_2O_4$  powder produced by the solid phase technique with the ball mill and dried it, it blended and obtained ethyl cellulose and a solvent.

[0030]The ceramic plate 10 which makes it counter with the solid electrolyte base 1, and has the opening 14, and has the rectangular window 15 is arranged, the base 1 and same material may be sufficient as this ceramic plate 10, and it lays the board which sandwiched the electrical heater 12 on top of this ceramic plate 1.

[0031]The heater 12 formed Pt paste of the high grade by screen-stencil. The alumina printing layer of the high grade was formed on the same construction material as the above, and the green sheet 13 of a size, the heater pattern 12 was printed on it, and the alumina printing layer of the high grade was laminated further. above -- each electrode and a conductor -- the nitrogen oxide sensor of the heater integral type was produced by laminating a part and a thermo couple, and each green sheet in which the heater was formed further, and calcinating in 1400 \*\* for 3 hours.

[0032]The presentation placed the produced sensor into known imitation gas, and it controlled the driver voltage of the heater by temperature detected by the thermo couple, held the sensor part at 600 \*\*, and investigated gas sensitivity. A result is shown in Table 6. It turns out that it is well in agreement as compared with the gas sensitivity in the inside of the electric furnace



shown in Table 3, the driver voltage of a heater is controlled by a thermo couple, and the sensor part is set with sufficient accuracy as 600 \*\*.

[0033]

[Table 6]

	熱電対による 測定温度 (°C)	ガス感度特性	
		200ppmNO <sub>2</sub>	200ppmNO
本発明品	600	51.3	-21.3

[0034]The result of the temperature change of a sensor surface when a gas flow rate is changed is shown in drawing 11. Controlling temperature was 600 \*\*. In the case of the conventional system in which R thermo couple was formed to the same field as the heater which is a comparative example, K thermo couple was stuck on the detecting electrode surface, and the temperature was measured. In the case of a conventional system, when the gas flow rate became quick, there was no temperature fall of a sensor part to the temperature of a sensor part falling a little in the method of this invention.

[0035]In the gas sensor possessing a heating machine style, a thermo couple is directly arranged to a gas detection part, by carrying out drive controlling of the heating unit at the temperature detected by the thermo couple concerned, it can be set as a predetermined temperature aiming at a gas detection part, and the resolution of gas sensitivity improves.

[0036]Next, the example shown below in drawing 12 is explained. The temperature on the part which approaches a gas electrode on the base which forms a gas detection part, or the electrode concerned is measured with a new thermo couple, and the operating temperature of a gas sensor or other electrochemical devices is directly controlled by this invention. A detailed embodiment is shown below.

[0037]It is performed well that a heating mold electrochemical device prints the electrodes 16 and 17 and the lead 18 to the ceramic raw sheet 15, and really calcinates them to it for can room seal structure formation or improvement in productivity. Therefore, this thermo couple material must also be a material system which can bear ceramic firing temperature and atmosphere enough. Therefore, in the thermo couple of this invention, the alloy of Pt or Pt, and other precious metals is adopted as the right leg 19, and the alloy of Pd and Au is adopted as \*\*\*\* 20. It can use with Pt electrode and Pt conductor which are usually used abundantly so that it may mention later, if Pt simple substance is used for the right leg 19 in common. When using Pt and other precious metal elements for the right leg 19, it is usable in an alloy with Au, Pd, Ir, and Rh. In this case, it is necessary to add Pt content not less than 30%. Pd-Au alloy is [ in / on the other hand / \*\*\*\* 20 ] indispensable. In this case, 40 to 75 % of the weight is required for the content of Au, and big electromotive force is acquired in this range. Preferably, as for Au content, in 60 to 70% of the weight of the range, thermoelectromotive force is large

and anti-oxidation performance also improves.

[0038]For example by \*\*\*\* 20, the thermo couple paste of this invention The alloy powder of Pd and Au, Or although pattern formation is carried out to the mixed powder of Pd powder and Au powder on a ceramic raw sheet with screen printing etc. using the paste produced with an organic binder, a solvent, a dispersing agent, etc., it is indispensable that a part of right leg 19 and \*\*\*\* 20 produce the point of contact which piled up and was put together. 20-100 micrometers is usually a formation range by 0.1 mm or more and printing thickness in pattern width. accepting necessity -- the above-mentioned paste -- glass powder, alumina powder, and zirconia powder -- 0.1 - 30vol% -- if print formation is added and carried out, the thermo couple which the glass particle, the alumina particle, and the zirconia particle distributed minutely in the thermo couple will be obtained, and the adhesion of a thermo couple and the substrate 15 will improve. The effect that sintering is prevented during the operation of a thermo couple for fine dispersion particles is also acquired. The still more desirable range of the addition of these glass powder is 5 - 20vol%, and can improve adhesion and the prevention from thermo couple sintering simultaneously. On the other hand, in the addition beyond 30vol%, it becomes easy to disconnect a thermo couple according to the baking process of manufacture. It is good to make silica into a subject about the presentation of glass powder, and, as for the softening temperature, it is desirable that it is 800-1000 \*\*.

[0039]As for the ceramic raw sheet 15, a solid electrolyte is used as an object for electrochemical devices. Usually, the yttria addition zirconia of an oxygen ion conductor is used. As for a yttria addition, 3-10-mol% of a field is usually used. Seria, magnesia, etc. may be used instead of the yttria of a stabilizing agent. It may be used when the mixed conductor which exists simultaneously also has a solid electrolyte and a special electronic conductor. These raw sheets are usually produced by a doctor blade method.

[0040]After the above-mentioned thermo couple is formed on the zirconia raw sheet 15, another zirconia raw sheet is piled up so that a thermo couple may be put, and the heat crimping of raw sheets is made with a hydrostatic pressure press in 1 axis heat crimping (50 \*\* - about 100 \*\*) or warm water. Thus, a thermo couple is embedded into a zirconia sheet. After burning off the organic binder in this zirconia raw sheet 15 in the atmosphere, it calcinates at a not less than 1300 \*\* elevated temperature. The mixed powder of Pd and Au is thoroughly intercrystallized in this process, and it becomes an alloy of Pd and Au. By a contact surface, the same spot weld with good Pt system right leg and Pd-Au system \*\*\*\* is formed simultaneously with it. On the other hand, the raw sheet of zirconia is sintered at an elevated temperature, serves as a precise base, and prevents the oxygen penetration from the atmosphere. Pd alloys with Au in the state of Pd of a metal thoroughly in the sintering temperature region of zirconia, in order to return to a metal automatically, if it becomes not less than about 800 \*\*, although it oxidizes gradually from about 300 \*\*.

[0041]If the thermo couple produced in this way is formed into insulating substrates, such as solid electrolytes, such as zirconia, and alumina, a heating heater board, of course, It is used for the gas detection sensor by the conductivity change of the gas responsive membranes (for example,  $\text{SnO}_2$ ) formed in the electrode provided on the insulating substrate, and inter-electrode [ its ], etc. It can use for the oxygen pumping element which carries out voltage impressing to the Pt inter-electrode formed on both sides of the fuel cell and zirconia of an elevated-temperature operation, and operates, or the electrochemical  $\text{NO}_x$  sensing element which changes  $\text{NO}$  into  $\text{NO}_2$  in the electrochemical device using a zirconia solid electrolyte.

[0042]In the gas sensor which measures the inter-electrode potential difference especially formed on the zirconia solid electrolyte, a thermocouple contact can be easily formed in the electrode vicinity which needs temperature control. It becomes controllable [ the central temperature of an electrode ] that what is necessary is just to install the point of contact of this invention thermo couple into an inter-electrode zirconia board. Furthermore, Pt electrode is a practically very effective means in being able to share Pt of the reference pole (air pole) with the right leg of this invention electrode by the shade electromotive force type sensor usually used well, and reducing a sensor-leads number. In order to usually use porous membrane as a gas electrode, it is common to these Pt electrodes that a zirconia particle makes it intermingled, but even when using as a thermo couple right leg, it is satisfactory in any way.

[0043]Drawing 12 and drawing 13 are the structures which embedded and installed the temperature measuring junction 21 of the right leg 19 of this invention thermo couple, and \*\*\*\* 20 into the substrate 15 directly under a temperature control part (for example, electrodes 16 and 17 of a sensor). This structure has an advantage which is not concerned with an electrode material but can measure electrode central temperature. The sensor structure which has arranged the counterelectrode in one side of the substrate 15, of course may be sufficient. Drawing 14 and drawing 15 are the structures which connected the direct thermo couple right leg 19 to the electrode 16 to share by the case where lead 18 the very thing of an electrode is shared as \*\*\*\* 20 of this invention thermo couple. In consideration of the spot weld of the right leg 19 and the electrode 16 turning into a measuring contact, a joint position with the right leg 19 will be decided. However, it is desirable to consider it as the structure which embeds \*\*\*\* 20 into a substrate at least, in using above 300 ° because of the deterioration prevention of \*\*\*\* 20. or instead of embedding into the substrate 15 -- a precise glass layer -- \*\*\*\* -- perfect -- coat 15' -- it may carry out. It is more desirable to have embedded into the substrate as much as possible also including the right leg, when using at an elevated temperature, and to carry out atmosphere interception.

[0044]The structure shown in drawing 16 and drawing 17 shares the extraction lead 18 of an electrode on right foot 19 of this invention thermo couple, and forms the point of contact 21 with \*\*\*\* 20 in the electrode vicinity part. In order to acquire the higher control precision of

electrode temperature, it is preferred to form a notching part in the central part of the electrode 16, and to make the measuring contact 21 approach focusing on an electrode, as shown in drawing 18 and drawing 19.

[0045]Drawing 20 is an example at the time of actually applying this invention thermo couple to the gas sensor of the method which detects inter-electrode potential difference. This composition uses Pt system reference pole 17 (counter electrode combination) of an air standard as the right leg 19, and shows the case where \*\*\*\* 20 is directly connected to this reference pole 17. As long as lead extraction of this reference pole 17 comprises a Pt system, of course, junction to \*\*\*\* 20 may be performed in electrode vicinity. The gas sensors which can apply this composition are heating mold gas sensors which detect the decomposition oxygen density of a concentration cell type oxygen sensor or NOx with shade electromotive force, such as a NOx sensor, mixed potential type a NOx sensor, HC (hydrocarbon) sensor.

[0046]Drawing 21 is claim 18 and an example which shows the structure of the total NOx sensor of 19 statements. Oxygen is poured in with the oxygen pumping electrode 23 with the signal of the oxygen sensor of arrangement of an oxygen density in the same room, or it discharges at the first room 22 by the side of a gas inlet, and O<sub>2</sub> concentration control in the sensor can room 22 is performed. The second room of NOx is simultaneously changed into NO<sub>2</sub> with the NOx conversion electrode 25 of 24, and it detects as total NOx concentration in the detection pole 26 which counters it. The counter electrode 17 for detection poles in this case is arranged with the gas atmosphere which passes to the atmosphere in the intercepted another room. The total NOx sensor of this method is a mixed potential type sensor, and there is the characteristic that temperature dependence of a detecting output is large. The conversion ability or conversion efficiency of NOx is also large to sensor operating temperature, and it will be influenced. Therefore, sensor characteristics are dramatically stabilized by combining this invention thermo couple with the sensor of this composition.

[0047]Drawing 22 is another example of composition in a mixed potential type sensor further. This composition is unapplicable ability and requires that a reference pole should be a mixed potential type sensor constituted by detection object gas with an un-admiration electrode material at a concentration cell-type gas sensor. It is the same as that of the above-mentioned that the reference pole 17 consists of Pt system material in this composition. The effect as drawing 21 also with fundamentally same mixed potential type sensor of this composition is acquired. as mentioned above, the thing limited to the example of composition shown here although indicated about the composition of this invention thermo couple -- it is -- there is nothing. A actual example is shown below and still more detailed explanation is given below.

[0048](Example 7) It formed in the yttria addition zirconia raw sheet 15 by screen-stencil by using Pt paste as the thermo couple right leg 19. On the other hand, by the combination presentation which shows Pd powder with a mean particle diameter of about 1 micrometer and

Au powder with a mean particle diameter of about 2 micrometers in Table 7 as thermo couple \*\*\*\* 20, pasting was carried out and it screen-stenciled in a similar manner. A part of leg was made to cross so that this Tokimasa leg 19 and \*\*\*\* 20 may have the point of contact 21. It dried at 100 \*\* after this, and the raw sheet was degreased at the air furnace. 1300 \*\* calcination was performed in the after-degreasing atmosphere furnace. The lead 18 same to \*\*\*\* 20 as each presentation was joined for Pt line to the after-calcination right leg 19, and the thermoelectromotive force in the inside of a 600 \*\* electric furnace was measured. As a result, as thermoelectromotive force is shown in Table 7, it turns out that it is greatly dependent on Au content. Compared with the output of R thermo couple (Pt-13% Rh) used conventionally, about 5 times as much thermoelectromotive force was acquired at the maximum. From here, it turns out that an output with at best still more preferred 30 to 75% and an Au presentation of \*\*\*\* 20 good at 50 to 70% is obtained. If Au content exceeds 80% also the 1300 \*\* calcination in this example, the melting point of thermo couple \*\*\*\* 20 itself will become lower than calcination temperature, and will be expected to result in an open circuit.

[0049]

[Table 7]

食脚Au/(Au+Pd)重量比 (%)	600℃における熱起電力 (mV)
10	8.55
20	11.63
30	15.58
40	17.44
50	21.44
60	22.69
65	23.51
70	20.84
75	16.23
80	断線
90	断線

[0050](Example 8) In the right leg 19 produced in Example 7, \*\*\*\* 20 by Pt Au65%-Pd35%, The temperature dependence in 200 \*\* - 700 \*\* of thermoelectromotive force was measured in the electric furnace using four sorts of this invention thermo couple boards which consist of Au50%-Pd50%, Au40%-Pd60%, and Au30%-Pd70%. The relation between the degree of furnace temperature and a thermo couple output is shown in drawing 23. The temperature dependence of thermo couple Pt-Rh (13%) is conventionally shown in the figure for comparison. The temperature dependence of thermoelectromotive force is not based on the

presentation of \*\*\*\* 20, but is dramatically high, and since the output is dramatically large compared with a thermo couple conventionally, excelling as a temperature sensor is clear from here. [ of linearity ]

[0051](Example 9) The example combined with the NOx sensor of the structure which shows the thermo couple with which the right leg 19 with the biggest thermoelectromotive force becomes in Example 7, and \*\*\*\* 20 consists of Au65%-Pd35% by Pt in drawing 20 is shown. It compared with the case of the Pt-Rh (13%) thermo couple which is a thermo couple conventionally for comparison. Maintenance for 10 minutes was performed for each sensor at the operating temperature of 500 \*\*, 550 \*\*, and 600 \*\* from the cold start, and duplicate measurement in mixed gas (N<sub>2</sub> base) of NO<sub>2</sub> 50 ppm+NO 50 ppm was performed. The self-heating method with a heater really [ substrate ] from a cold start performed each measurement each time. The variation characteristic of the total NOx sensitivity in each preset temperature is shown in drawing 24. The standard of preset temperature used the same circuit so that it might control from the thermoelectromotive force characteristic in the inside of a standard electric furnace. As for the Pt-Rh (13%) thermo couple, compared with this invention thermo couple, sensitivity consists lowness of this result conventionally. It is [ thermo couple / this invention / former ] clear that sensitivity variation is dramatically small.

[0052]If this invention thermo couple is applied to a heating mold electrochemical device, especially the gas sensor which performs an elevated-temperature operation, etc., a very big effect will be acquired. That is, in the device which really sinters a substrate, an electrode, a conductor, etc. and is produced, if it is not less than 1300 \*\* in calcination temperature, the device of a heating control means integral type can be manufactured easily. Thermoelectromotive force is dramatically large and temperature control accuracy can improve substantially. In an electromotive force type gas sensor especially with big temperature dependence, since temperature control accuracy has direct influence on sensor output accuracy, combining this invention thermo couple has a big advantage. Since it is possible to share a sensor electrode on thermo couple right foot, the temperature control of the electrode itself becomes possible, a lead conductor can also be reduced, and it leads also to cost reduction.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

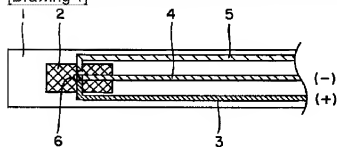
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

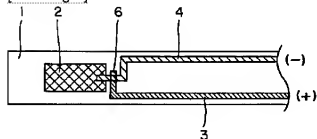
DRAWINGS

---

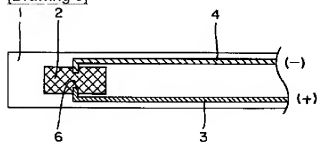
[Drawing 1]



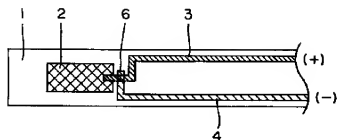
[Drawing 2]



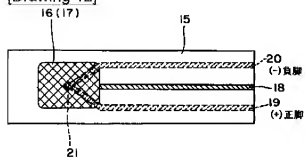
[Drawing 3]



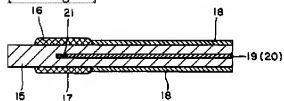
[Drawing 4]



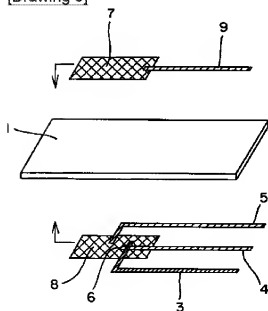
[Drawing 12]



[Drawing 13]

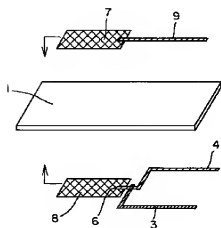


[Drawing 5]

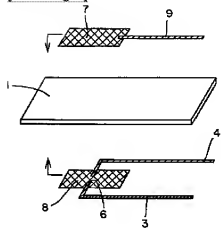


[Drawing 6]

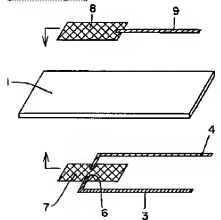




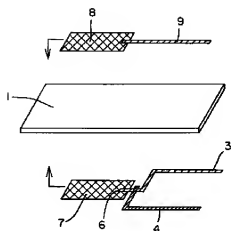
[Drawing 7]



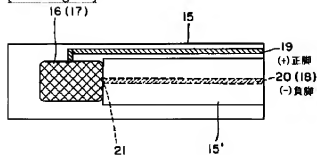
[Drawing 8]



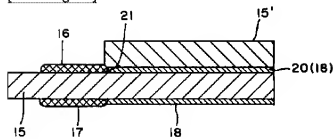
[Drawing 9]



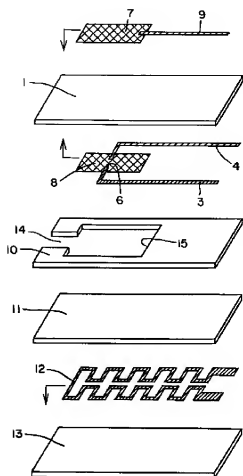
[Drawing 14]



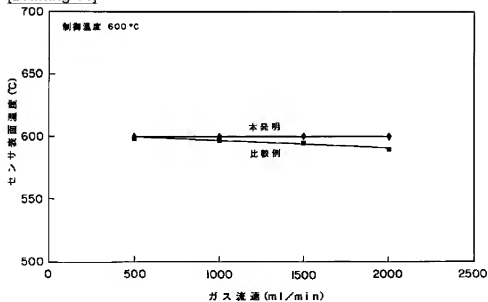
[Drawing 15]



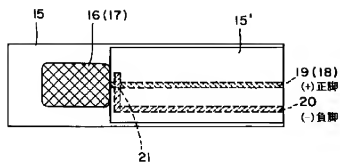
[Drawing 10]



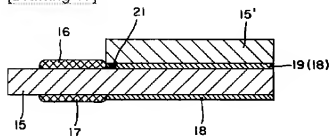
[Drawing 11]



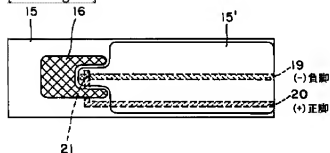
[Drawing 16]



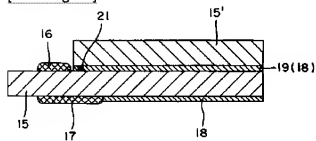
[Drawing 17]



[Drawing 18]

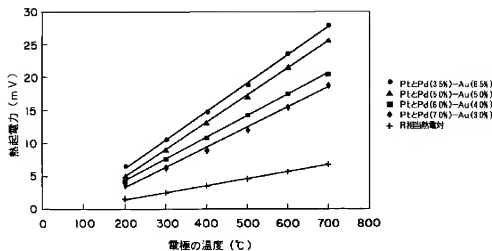


[Drawing 19]

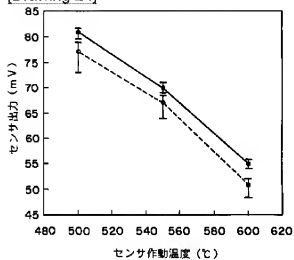


[Drawing 20]





[Drawing 24]



[Translation done.]